


**PRODUCTION OF NEAR-INFRARED ABSORPTIVE URETHANE RESIN**

Patent Number: JP8073732  
Publication date: 1996-03-19  
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; NAGATA TERUYUKI; ITO NAOTO  
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC  
Requested Patent:  JP8073732  
Application Number: JP19940214462 19940908  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L75/04; C08G18/32; C08G18/38; C08G18/73; C08K5/56  
EC Classification:  
Equivalents: JP3328440B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a near-infrared absorptive urethane resin which effectively absorbs a light of 1,000-1,100nm in wavelength by mixing and polymerizing a specified isocyanate compound, a specified active hydrogen compound and a near-infrared absorber.  
**CONSTITUTION:** This resin is produced by polymerizing a mixture of at least one ester compound (A) selected from among isocyanates, isothiocyanates and isothiocyanato-containing isocyanates, at least one active hydrogen compound (B) selected from among polyols, polythiols and hydroxylated mercapto compounds, and a near-infrared absorber (C) represented by formula I [R1 to R10 ' are each independently H, alkyl, aryl, alkoy, etc.; M is a transition metal atom, an alkali (alkaline earth) metal atom, etc.; and at least one of R1 to R10 and at least one of R1 ' to R10 ' have each a structure of formula II (R and R' are as defined in formula I)].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73732

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/04	NGC			
C 0 8 G 18/32	NDS			
18/38	NDQ			
18/73	NFG			
C 0 8 K 5/56				

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平6-214462	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月8日	(72) 発明者	金村 芳信 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧 化学株式会社内
		(72) 発明者	永田 輝幸 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧 化学株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 尚登 福岡県大牟田市正山町103番地

(54) 【発明の名称】 近赤外線吸収ウレタン樹脂の製造方法

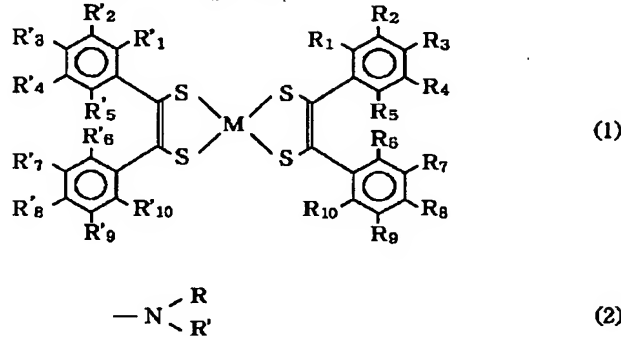
(57) 【要約】

【構成】 イソシアネート化合物、イソチオシアネート化合物及びイソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物よりなる群より選ばれた少なくとも一種以上のエステル化合物と、ポリオール、ポリチオール及び水酸基を有するメルカプト化合物よりなる群より選ばれた少なくとも一種以上の活性水素化合物と、近赤外線吸収剤とを混合した後重合することを特徴とする近赤外線吸収ウレタン樹脂の製造方法。

【効果】 1000～1100nmの光を効果的に吸収する、近赤外線吸収ウレタン樹脂を得る事が出来る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート化合物、イソチオシアネート化合物及びイソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物よりなる群より選ばれた少なくとも一種以上のエステル化合物と、ポリオール、ポリチオール及び水、



【但し、式中、R<sub>1</sub>～R'<sub>10</sub>までは各々独立に、水素原子、置換または未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基を表し、かつ各基は連結基により環状になっていてもよい。また、Mは遷移金属原子及びその誘導体またはアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、I II族及びIV族の原子及びその誘導体を表す。さらにR<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>の内少なくとも一つは式(2)の構造を有し、R'<sub>1</sub>～R'<sub>10</sub>の内少なくとも一つは式(2)の構造を有する。但し式中、R及びR'は各々独立に、水素原子、置換または未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基を表す。】で表される近赤外線吸収剤とを混合した後重合することを特徴とする近赤外線吸収ウレタン樹脂の製造方法。

【請求項2】 請求項1のエステル化合物が、脂肪族イソシアネート及び／または脂環族イソシアネート化合物であることを特徴とする、請求項1の近赤外線吸収ウレタン樹脂の製造方法。

【請求項3】 請求項2の脂肪族イソシアネート及び／または脂環族イソシアネート化合物が、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンビス(イソシアナトメチル)、ジシクロヘキシルメタジイソシアネートから選ばれた一種または二種以上であることを特徴とする、請求項2の近赤外線吸収ウレタン樹脂の製造方法。

【請求項4】 請求項1の活性水素化合物が、ポリチオール及び／または水酸基を有するメルカプト化合物であることを特徴とする、請求項1の近赤外線吸収ウレタン樹脂の製造方法。

【請求項5】 請求項4のポリチオールが、ペンタエリ

酸基を有するメルカプト化合物よりなる群より選ばれたすくなくとも一種以上の活性水素化合物と、一般式

(1)

【化1】

スリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)であることを特徴とする、請求項4の近赤外線吸収ウレタン樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は近赤外線吸収ウレタン樹脂の製造方法に関する。更に詳しく述べると、近年近赤外光を利用する技術が注目されてきている、近赤外光の工業的応用としては、エネルギー変換材料、レーザー光を利用する記録材料、印刷及び写真材料、レーザー光を利用する精密加工、電子機器のコントロールシステム、太陽光の熱線遮断などに用いられる。このため、外部よりの近赤外光を遮断あるいは吸収する樹脂が必要となっている。本発明はこの分野に用いられる近赤外線吸収ウレタン樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 前述のような用途に用いられる近赤外線吸収ウレタン樹脂として、先に、本発明者らは特開昭64-11153を開示した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら特開昭64-11153に開示した近赤外線吸収ウレタン樹脂は吸収波長が650～900nmであり、それよりもさらに長波長の光、つまり、1000～1100nmを効果的に吸収するものではなかった。そのため、1000～1100nmの光を効果的に吸収する近赤外線吸収ウレタン樹脂が求められていた。本発明は、1000～1100nmの光を効果的に吸収する近赤外線吸収ウレタン樹脂を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記問題点を解決するために鋭意検討を行った結果、ウレタン樹脂原料に本発明の特定の近赤外線吸収剤を添加して重合した場合、近赤外線吸収剤がジチオ金属錯体であるにもか

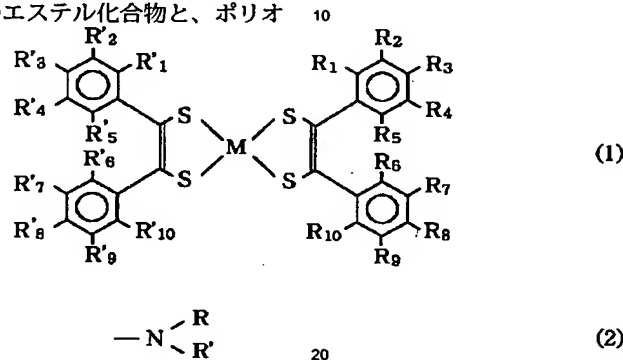
かわらず、本発明の樹脂成分のエステル化合物と活性水素化合物の反応を阻害することなく、また該近赤外線吸収剤が分解されることなく重合反応が進み、1000～1100nmの波長域に吸収を有し、1000～1100nmの光を効果的に吸収する樹脂を与えることを見出し本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明はポリイソシアネート化合物、ポリイソチオシアネート化合物及びイソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物よりなる群より選ばれた少なくとも一種以上のエステル化合物と、ポリオ

ール、ポリチオール及び水酸基を有するメルカプト化合物よりなる群より選ばれた少なくとも一種以上の活性水素化合物と、一般式(1)で表される特定の近赤外線吸収剤を混合した後重合することとを特徴とする近赤外線吸収ウレタン樹脂の製造方法である。本願発明に用いられる一般式(1)で表される近赤外線吸収剤は、具体的には

【0006】

【化2】



【0007】〔但し、式中、 $R_1 \sim R'_{10}$ までは各々独立に、水素原子、置換または未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基を表し、かつ各基は連結基により環状になっていてもよい。また、Mは遷移金属原子及びその誘導体またはアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、I II族及びIV族の原子及びその誘導体を表す。さらに $R_1 \sim R_{10}$ の内少なくとも一つは式

(2)の構造を有し、 $R'_1 \sim R'_{10}$ の内少なくとも一つは式(2)の構造を有する。但し式中、R及びR'は各々独立に、水素原子、置換または未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基を表す。〕で表されるジチオ金属錯体系近赤外線吸収剤である。

【0008】上記式 $R_1 \sim R'_{10}$ で示される置換又は未置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、neo-ペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、cyclo-ヘキシル基、1,3-ジメチルブチル基、1-iso-プロピルプロピル基、1,2-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、1,4-ジメチルペンチル基、2-メチル-1-iso-プロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-1-iso-プロピルブチル基、2-メチル-1-iso-プロピル基、1-

t-ブチル-2-メチルプロピル基、n-ノニル基、等の炭素数1～20の直鎖又は分岐のアルキル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、γ-メトキシプロピル基、γ-エトキシプロピル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル基、ジメトキシエチル基、ジエトキシエチル基等のアルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルコキシアルキル基、クロロメチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、などのハロゲン化アルキル基、アルキルアミノアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アルキルアミノカルボニルアルキル基、アルコキシスルホンアルキル基、アルキルスルホン基などを表す。

【0009】置換又は未置換のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、iso-プロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、iso-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、iso-ペンチルオキシ基、neo-ペンチルオキシ基、1,2-ジメチル-プロピルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、cyclo-ヘキシルオキシ基、1,3-ジメチル-ブチルオキシ基、1-iso-プロピルプロピルオキシ基、1,2-ジメチルブチルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、1,4-ジメチルペンチルオキシ基、2-メチル-1-iso-プロピルプロピルオキシ基、1-エチル-

3-メチルブチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3-メチル-1-iso-プロピルブチルオキシ基、2-メチル-1-iso-プロピルオキシ基、1-t-ブチル-2-メチルプロピルオキシ基、n-ノニルオキシ基、等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルコキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキシエトキシ基、ブトキシエトキシ基、γ-メトキシプロピルオキシ基、γ-エトキシプロピルオキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、ジメトキシメトキシ基、ジエトキシメトキシ基、ジメトキシエトキシ基、ジエトキシエトキシ基等のアルコキシアルコキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、ブチルオキシエトキシエトキシ基などのアルコキシアルコキシアルコキシ基、アルコキシアルコキシアルコキシアルコキシ基、クロロメトキシ基、2, 2, 2, -トリクロロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2, -トリクロロエトキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピルオキシ基、などのハロゲン化アルコキシ基、ジメチルアミノエトキシ基、ジエチルアミノエトキシ基などのアルキルアミノアルコキシ基、ジアルキルアミノアルコキシ基などが挙げられる。

【0010】置換又は未置換のアリール基の例としては、フェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、プロモフェニル基、フッ素化フェニル基、ヨウ素化フェニル基等のハロゲン化フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、エチルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ピリジル基などが挙げられる。

【0011】置換又は未置換のアリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、メジチルオキシ基、ナフトキシ基、アルキルフェノキシ基、等が挙げられる。

【0012】置換又は未置換のアルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、iso-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、iso-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、iso-ペンチルチオ基、neo-ペンチルチオ基、1, 2-ジメチル-プロピルチオ基、n-ヘキシルチオ基、cyclo-ヘキシルチオ基、1, 3-ジメチル-ブチルチオ基、1-iso-プロピルプロピルチオ基、1, 2-ジメチルブチル

チオ基、n-ヘブチルチオ基、1, 4-ジメチルペンチルチオ基、2-メチル-1-iso-プロピルプロピルチオ基、1-エチル-3-メチルブチルチオ基、n-オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、3-メチル-1-iso-プロピルブチルチオ基、2-メチル-1-iso-プロピルチオ基、1-t-ブチル-2-メチルプロピルチオ基、n-ノニルチオ基、等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルキルチオ基、メトキシメチルチオ基、メトキシエチルチオ基、エトキシエチルチオ基、プロポキシエチルチオ基、ブトキシエチルチオ基、γ-メトキシプロピルチオ基、γ-エトキシプロピルチオ基、メトキシエトキシエチルチオ基、エトキシエトキシエチルチオ基、ジメトキシメチルチオ基、ジエトキシメチルチオ基、ジメトキシエチルチオ基、ジエトキシエチルチオ基等のアルコキシアルキルチオ基、アルコキシアルコキシアルキルチオ基、クロロメチルチオ基、2, 2, 2, -トリクロロエチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、2, 2, 2, -トリクロロエチルチオ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピルチオ基、などのハロゲン化アルキルチオ基、ジメチルアミノエチルチオ基、ジエチルアミノエチルチオ基などのアルキルアミノアルキルチオ基、ジアルキルアミノアルキルチオ基などが挙げられる。

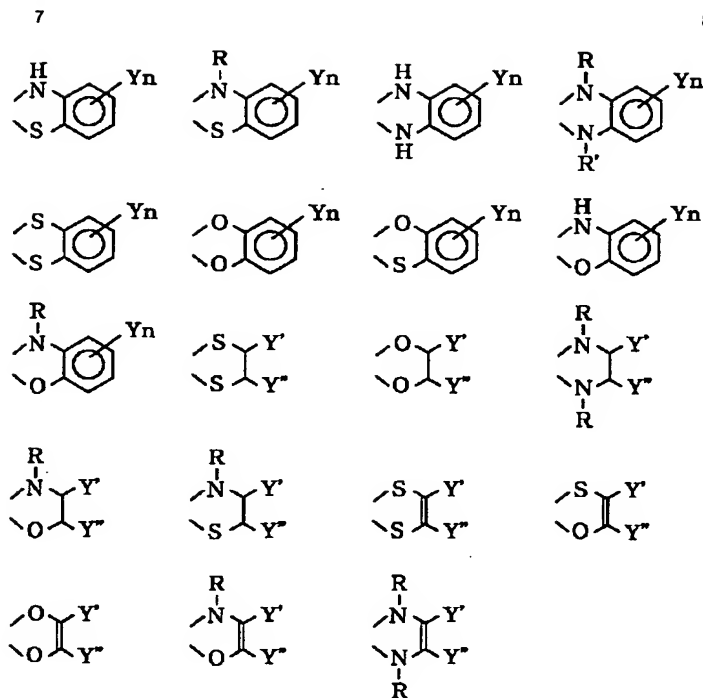
【0013】置換又は未置換のアリールチオ基の例としては、フェニルチオ基、トリルチオ基、クロロフェニルチオ基、メトキシフェニルチオ基、メシチルチオ基、ナフチルチオ基、アルキルフェニルチオ基、等が挙げられる。

【0014】置換又は未置換のモノ又はジアルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、β-ヒドロキシエチルアミノ基、ジ- (β-ヒドロキシエチル) アミノ基、等が挙げられる。

【0015】置換又は未置換のモノ又はジアリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、トリルアミノ基、ジトリルアミノ基、クロロフェニルアミノ基、メトキシフェニルアミノ基、等が挙げられる。各基が連結基により環状になってもよい場合の置換基としては、

【0016】

【化3】



【0017】〔上記式中、Rは置換又は未置換のアルキル基又は水素原子を表し、Y、Y'、Y''は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表す。〕等が挙げられる。

【0018】Mで示される原子としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、R-Al、X-Al、R-Ga、X-Ga、In-R、In-X、R<sub>2</sub>Si、X<sub>2</sub>Si、R<sub>2</sub>Ge、X<sub>2</sub>Ge、R<sub>2</sub>Sn、X<sub>2</sub>Sn、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Co-X、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、VO等が挙げられる。〔但し、Rはアルキル基、アリール基、アルコキシ基を表し、XはF、Cl、Br、I、CN、SCNを表す。〕

【0019】本発明の特定の近赤外線吸収剤の添加量は吸収剤の種類、モノマーの組み合わせ、その他の添加剤によって異なるが、一般に原料組成物の全体量に対して10ppm以上である。添加量が10ppmより少ない場合は十分な吸収能が得られないことが好ましくない。

【0020】本発明に用いられるポリイソシアネート化合物としては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメレンジイソシアネート、テトラメレンジイソシアネート、ヘキサメレンジイソシアネート、オクタメレンジイソシアネート、ノナメレンジイソシアネート、2, 2'-ジメチルペンタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメレンジイソシアネート、デカメレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアネート

ト、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン、ビス(イソシアナトエチル)カーボネート、ビス(イソシアナトエチル)エーテル、1, 4-ブチレンジグリコールジプロピルエーテル- $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、2-イソシアナトプロピル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトプロピル)ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトメチル)ナフタリン、ビス(イソシアナトメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、メシチレントリイソシアネート、2, 6-ジ(イソシアナトメチル)フラン等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナト-n-ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアネート、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソ

シアナトメチル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプタン、  
 2-イソシアナトメチル-2- (3-イソシアナトプロ  
 ビル) -5-イソシアナトメチル-ビシクロ〔2, 2,  
 1〕-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2- (3-  
 イソシアナトプロビル) -6-イソシアナトメチル-ビ  
 シクロ〔2, 2, 1〕-ヘプタン、2-イソシアナトメ  
 チル-3- (3-イソシアナトプロビル) -6- (2-  
 イソシアナトエチル) -ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプ  
 タン、2-イソシアナトメチル-3- (3-イソシアナ  
 トプロビル) -6- (2-イソシアナトエチル) -ビシ  
 クロ〔2, 1, 1〕-ヘプタン、2-イソシアナトメチ  
 ル-2- (3-イソシアナトプロビル) -5- (2-イ  
 ソシアナトエチル) -ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプタ  
 ン、2-イソシアナトメチル-2- (3-イソシアナト  
 プロビル) -6- (2-イソシアナトエチル) -ビシク  
 ロ〔2, 2, 1〕-ヘプタン、ノルボルナンビス (イソ  
 シアナトメチル) 等の脂環族ポリイソシアネート、フェ  
 ニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、  
 エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピレンフ  
 ェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイ  
 ソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジ  
 イソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチル  
 ベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネ  
 ート、ナフタリレンジイソシアネート、メチルナフタレン  
 ジイソシアネート、ピフェニルジイソシアネート、トリ  
 ジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジ  
 イソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン  
 -4, 4'-ジイソシアネート、ビベンジル-4, 4'-  
 -ジイソシアネート、ビス (イソシアナトフェニル) エ  
 チレン、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-  
 -ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネ  
 ート、ポリメリックMDI、ナフタリントリイソシアネ  
 ート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシア  
 ネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 6, 4'-  
 トリイソシアネート、4-メチル-ジフェニルメタン-  
 3, 5, 2', 4', 6'-ペンタイソシアネート、フェ  
 ニルイソシアナトメチルイソシアネート、フェニルイ  
 ソシアナトエチルエチルイソシアネート、テトラヒドロ  
 ナフチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジ  
 イソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4,  
 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシ  
 アネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイ  
 ソシアネート、1, 3-プロピレングリコールジフェニ  
 ルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシ  
 アネート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジ  
 イソシアネート、ジベンゾフランジイソシアネート、カル  
 バゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイ  
 ソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート  
 等の芳香族ポリイソシアネート、チオジエチルジイソシ  
 アネート、チオジプロビルジイソシアネート、チオジヘ

10

20

30

40

50

キシルジイソシアネート、ジメチルスルフォンジイソシ  
 アネート、ジチオジメチルジイソシアネート、ジチオジ  
 エチルジイソシアネート、ジチオジプロビルジイソシア  
 ネート、ジシクロヘキシルスルフィド-4, 4'-ジイ  
 ソシアネート等の含硫脂肪族イソシアネート、ジフェニ  
 ルスルフィド-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニ  
 ルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-  
 -ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアナトジベンジルチ  
 オエーテル、ビス (4-イソシアナトメチルベンゼン)  
 スルフィド、4, 4'-メトキシベンゼンチオエチレン  
 グリコール-3, 3'-ジイソシアネートなどの芳香族  
 スルフィド系イソシアネート、ジフェニルジスルフィド  
 -4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジ  
 フェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、  
 3, 3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-  
 -ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルジ  
 スルフィド-6, 6'-ジイソシアネート、4, 4'-  
 -ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシ  
 アネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルジスルフィ  
 ド-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキ  
 シジフェニルジスルフィド-3, 3'-ジイソシアネ  
 ートなどの芳香族ジスルフィド系イソシアネート、ジフェ  
 ニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニ  
 ルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、ベンジディ  
 ンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニル  
 メタンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、4-メ  
 チルジフェニルメタンスルホン-2, 4'-ジイソシア  
 ネート、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン-  
 3, 3'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-  
 4, 4'-ジイソシアネートジベンジルスルホン、4,  
 4'-ジメチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソ  
 シアネート、4, 4'-ジ-tert-ブチルジフェニ  
 ルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-  
 -メトキシベンゼンエチレンジスルホン-3, 3'-ジイ  
 ソシアネート、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン  
 -3, 3'-ジイソシアネートなどの芳香族スルホン系  
 イソシアネート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼ  
 ンスルホン-4'-イソシアナトフェノールエステ  
 ル、4-メトキシ-3-イソシアナトベンゼンスルホニ  
 ル-4'-イソシアナトフェノールエステルなどのスル  
 ホン酸エステル系イソシアネート、4-メチル-3-イ  
 ソシアナトベンゼンスルホニルアニリド-3'-メチル  
 -4'-イソシアネート、ジベンゼンスルホニル-エチ  
 レンジアミン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-  
 -メトキシベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-  
 3, 3'-ジイソシアネート、4-メチル-3-イソシ  
 アナトベンゼンスルホニルアニリド-4-メチル-3'-  
 -イソシアネートなどの芳香族スルホン酸アミド、チオ  
 フェン-2, 5-ジイソシアネート、チオフエン-2,  
 5-ジイソシアナトメチル、1, 4-ジチアン-2, 5

ージイソシアネート、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアナトメチル等の含硫複素環化合物などが挙げられる。

【0021】またこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

【0022】本発明において用いられるポリイソチオシアネート化合物は、一分子中に-NCS基を2つ以上含有する化合物であり、さらにイソチオシアナト基の他に硫黄原子を含有していてもよい。具体的には、例えば、1, 2-ジイソチオシアナトエタン、1, 3-イソチオシアナトプロパン、1, 4-ジイソチオシアナトブタン、1, 6-ジイソチオシアナトヘキサン、p-フェニレンジイソプロピリデンジイソチオシアネート等の脂肪族イソチオシアネート、シクロヘキサンジイソチオシアネート等の脂環族イソチオシアネート、1, 2-ジイソチオシアナトベンゼン、1, 3-ジイソチオシアナトベンゼン、1, 4-ジイソチオシアナトベンゼン、2, 4-ジイソチオシアナトトルエン、2, 5-ジイソチオシアナト-n-キシレン、4, 4'-ジイソチオシアナト-1, 1'-ビフェニル、1, 1'-メチレンビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、1, 1'-メチレンビス(4-イソチオシアナト-2-メチルベンゼン)、1, 1'-メチレンビス(4-イソチオシアナト-3-メチルベンゼン)、1, 1'-(1, 2-エタンジイル)ビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、4, 4'-ジイソチオシアナトベンゾフェノン、4, 4'-ジイソチオシアナト-3, 3'-ジメチルベンゾフェノン、ベンズアニリド-3, 4'-ジイソチオシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソチオシアネート、ジフェニルアミン-4, 4'-ジイソチオシアネート等の芳香族イソチオシアネート、2, 4, 6-トリイソチオシアナト-1, 3, 5-トリアジン等の複素環含有イソチオシアネート、さらにはヘキサンジオイルジイソチオシアネート、ノナンジオイルジイソチオシアネート、カルボニックジイソチオシアネート、1, 3-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアネート、1, 4-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアネート、(2, 2'-ビピリジン)-4, 4'-ジカルボニルジイソチオシアネート等のカルボニルイソチオシアネートが挙げられる。

【0023】本発明に於いて原料として用いるイソチオシアナト基の他に1つ以上の硫黄原子を有する2官能以上のポリイソチオシアネートとしては、例えば、チオビス(3-イソチオシアナトプロパン)、チオビス(2-イソチオシアナトエタン)、ジチオビス(2-イソチオシアナトエタン)等の含硫脂肪族イソチオシアネート、1-イソチオシアナト-4-[(2-イソチオシアナ

ト)スルホニル]ベンゼン、チオビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、スルホニルビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、スルフィニルビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、4-イソチオシアナト-1-[(4-イソチオシアナトフェニル)スルホニル]-2-メトキシーベンゼン、4-メチル-3-イソチオシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソチオシアナトフェニルエステル、4-メチル-3-イソチオシアナトベンゼンスルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソチオシアネートなどの含硫芳香族イソチオシアネート、チオフェノン-2, 5-ジイソチオシアネート、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソチオシアネートなどの含硫複素環化合物が挙げられる。

【0024】さらに、これらのポリイソチオシアネートの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

【0025】本発明に於いて原料として用いるイソチオシアナト基を有するイソシアネート化合物としては、例えば、1-イソチオシアナト-3-イソシアナトプロパン、1-イソチオシアナト-5-イソシアナトペンタン、1-イソチオシアナト-6-イソシアナトヘキサン、イソチオシアナトカルボニルイソシアネート、1-イソチオシアナト-4-イソシアナトシクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族化合物、1-イソチオシアナト-4-イソシアナトベンゼン、4-メチル-3-イソチオシアナト-1-イソシアナトベンゼンなどの芳香族化合物、2-イソチオシアナト-4, 5-ジイソシアナト-1, 3, 5-トリアジンなどの複素環式化合物、さらには4-イソシアナト-4'-イソチオシアナトジフェニルスルフィド、2-イソシアナト-2'-イソチオシアナトジエチルジスルフィド等のイソチオシアナト基以外にも硫黄原子を含有する化合物が挙げられる。

【0026】さらに、これら化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。これらエステル化合物はそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

【0027】これらのエステル化合物のうち、入手のし易さ、近赤外線吸収剤の安定性の面から、脂肪族イソシアネート及び脂環族イソシアネートが好ましく使用され、それらの中でも、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンビス(イソシア



ナトメチル)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが好ましく使用される。

【0028】本発明に用られる活性水素化合物としては、例えば以下が挙げられる。ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1, 2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリベロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタジオール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ[5, 2, 1, 0, 2, 6]デカンジメタノール、ビシクロ[4, 3, 0]ノナンジオール、ジシクロヘキサジオール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジオール、ビシクロ[4, 3, 0]ノナンジメタノール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジメタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカノール、スピロ[3, 4]オクタジオール、ブチルシクロヘキサジオール、1, 1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール等の脂肪族ポリオール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラプロムビスフェノールA、テトラプロムビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)等の芳香族ポリオール、ジプロモネオペンチルグリコール等のハロゲン化ポリオール、エポキシ樹脂等の高分子ポリオールの他にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサカルボン酸、 $\beta$ -オキシシクロヘキサプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-プロモプロピオン酸、2-プロモグリコール、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、プロモフタル酸などの有機酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前

記ポリオールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとエチレンオキサイドや、プロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、さらには、ビス-[4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(2, 3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[4-(4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ)フェニル]スルフィド、ビス-[2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル]スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ジ(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1, 2-ビス(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオール、ビス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)スルフィド、テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(商品名ビスフェノールS)、テトラプロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、3, 6-ジチアオクタ-1, 8-ジオール、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオエチル)-シクロヘキサンなどの硫黄原子を含有したポリオール等が挙げられる。

【0029】また、ポリチオールとしては、例えば、メタンジチオール、1, 2-エタンジチオール、1, 1-プロパンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、2, 2-プロパンジチオール、1, 6-ヘキサジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、1, 1-シクロヘキサジチオール、1, 2-シクロヘキサジチオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジチオール、3, 4-ジメチルシブタン-1, 2-ジチオール、3, 6-ジオキサオクタ-1, 8-ジメルカプタン、2-メチルシクロヘキサン-2, 3-ジチオール、ビシクロ[2, 2, 1]ペプター-exo-cis-2, 3-ジチオール、1, 1-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2, 3-ジメルカプトコハク酸(2-メルカプトエチルエステル)、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール(2-メルカプトアセテート)、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール(3-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2, 3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2, 2-ビス(メルカプトメチル)-1, 3-プロパンジチオール、ビス(2-メ

ルカプトエチル) エーテル、エチレングリコールビス  
 (2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビ  
 ス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロール  
 プロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメ  
 チロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネー  
 ト)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプ  
 トアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3  
 -メルカプトプロピオネート)、1, 2-ビス(2-メル  
 カプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパン)等の  
 脂肪族ポリチオール、1, 2-ジメルカプトベンゼン、  
 1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプト  
 ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼ  
 ン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,  
 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2-ビス  
 (メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカ  
 プトエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトエチ  
 ル)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメチレンオキシ  
 シ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチレンオキシ  
 シ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチレンオキシ  
 シ)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトエチレンオキシ  
 シ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトエチレンオキシ  
 シ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトエチレンオ  
 キシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼ  
 ン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5  
 -トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス(メル  
 カプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカ  
 プトメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプ  
 トメチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプト  
 エチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトエ  
 チル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトエチ  
 ル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチレ  
 ンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプト  
 メチレンオキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メル  
 カプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス  
 (メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4-  
 トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,  
 3, 5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼ  
 ン、1, 2, 3, 4-テトラメルカプトベンゼン、1,  
 2, 3, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 4,  
 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 4-テト  
 ラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5  
 -テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2,  
 4, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、  
 1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエチル)ベン  
 ゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトエチ  
 ル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプ  
 トエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メ  
 ルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキ  
 ス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 2,  
 4, 5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベン

ゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエチレ  
 ンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メ  
 ルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-  
 テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、  
 2, 2'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメル  
 カプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビベンジ  
 ル、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチ  
 オール、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフ  
 タレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、  
 2, 7-ナフタレンジチオール、2, 4-ジメチルベン  
 ゼン-1, 3-ジチオール、4, 5-ジメチルベンゼン  
 -1, 3-ジチオール、9, 10-アントラセンジメタ  
 ンチオール、1, 3-ジ(p-メトキシフェニル)プロ  
 パン-2, 2-ジチオール、1, 3-ジフェニルプロパ  
 ン-2, 2-ジチオール、フェニルメタン-1, 1-ジ  
 チオール、2, 4-ジ(p-メルカプトフェニル)ペン  
 タン等の芳香族ポリチオール、また、2, 5-ジクロ  
 ロベンゼン-1, 3-ジチオール、1, 3-ジ(p-クロ  
 ロフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、3, 4,  
 5-トリプロム-1, 2-ジメルカプトベンゼン、2,  
 3, 4, 6-テトラクロル-1, 5-ビス(メルカプト  
 メチル)ベンゼン等の塩素置換体、臭素置換体等のハロ  
 ゲン置換芳香族ポリチオール、また、2-メチルアミノ  
 -4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-エチ  
 ルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、  
 2-アミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジ  
 ン、2-モルホリノ-4, 6-ジチオール-sym-ト  
 リアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4, 6-ジチ  
 オール-sym-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ジ  
 チオール-sym-トリアジン、2-フェノキシ-4,  
 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオベンゼ  
 ンオキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、  
 2-チオブチルオキシ-4, 6-ジチオール-sym-  
 トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、さら  
 には1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、  
 1, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,  
 4-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2-  
 ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 3-ビス  
 (メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(メ  
 ルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス  
 (メルメルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4-  
 トリス(メルメルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,  
 3, 5-トリス(メルメルカプトメチルチオ)ベンゼ  
 ン、1, 2, 3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベン  
 ゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベ  
 ンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトエチルチオ)  
 ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトメ  
 チルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メ  
 ルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テト  
 ラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 2,

3, 4-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン等、及びこれらの核アルキル化物等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する芳香族ポリチオール、ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピル)メタン、1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1, 2-(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 2-(3-メルカプトプロピル)エタン、1, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパン、2-メルカプトエチルチオ-1, 3-プロパンジチオール、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2, 3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス(3-

メルカプトプロピオネート)、チオグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4, 4-チオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4, 4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2, 3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2, 3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2, 3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジプロピオン酸(2, 3-ジメルカプトプロピルエステル)等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する脂肪族ポリチオール、3, 4-チオフエンジチオール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する複素環化合物等が挙げられる。

【0030】また、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物としては、例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グルセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2, 4-ジメルカプトフェノール、2-メルカプトヒドロキノン、4-メルカプトフェノール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、1, 2-ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルホン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルトリス(メルカプトエチルチオ)メタン等が挙げられる。

【0031】さらには、これら活性水素化合物の塩素置換体、臭素置換体のハロゲン置換体を使用してもよい。これらはそれぞれ単独で用いることも、また2種類以上を混合して用いてもよい。

【0032】前記のエステル化合物と活性水素化合物との配合比率は、官能基モル比  $(\text{NCO} + \text{NCS}) / (\text{SH} + \text{OH})$  で0.5~3.0の範囲内が好ましく、0.5~1.5の範囲内であれば更に好ましい。0.5未満

及び 3.0 を越えてもできなくもないが、得られる樹脂の耐熱性が損なわれる場合があり、好ましくない結果を与える事がある。

【0033】本発明の近赤外線吸収樹脂はウレタン系樹脂を素材とするものであり、イソ（チオ）シアナト基と活性水素基によるウレタン結合を主体とするが、目的によっては、それ以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、チオウレヤ結合、ビュレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。

【0034】例えば、ウレタン結合にさらにイソシアナト基を反応させたり、ジチオウレタン結合にさらにイソチオシアナト基を反応させて架橋密度を増大させることは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応速度を少なくとも 100℃ 以上に高くし、イソシアナト成分又はイソチオシアナト成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ビュレット結合を利用することもできる。このようにイソ（チオ）シアナト化合物と反応する前記活性水素化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

【0035】また目的に応じて公知の成形法におけると同様に、内部離型剤、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

【0036】所望の反応速度に調整するために、ポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

【0037】本発明の樹脂は、通常、注型重合により得られる。具体的には、エステル化合物と活性水素化合物の混合物に、一般式（1）で表される近赤外線吸収剤の一種以上を混合する。その際、必要に応じて重合触媒、内部離型剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を適宜加えてもよい。この混合液を必要に応じて適当な方法で脱泡を

行なった後、モールド中に注入し、通常、0～50℃程度の低温から 100～180℃程度の高温に徐々に昇温しながら重合させる。この際、重合後の離型性を容易にするため、モールドに公知の離型処理を施しても差し支えない。重合に要する時間は、モノマーの組み合わせ、添加剤の種類、量によって異なるが、通常 2～48 時間である。

【0038】本発明に係るウレタン系樹脂は、必要に応じて反射防止、高硬度付与、耐磨耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行なうため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学処理を施すことができる。このようにして得られる近赤外線吸収樹脂は、1000～1100 nm の波長域に吸収を有し、1000～1100 nm の光を効果的に吸収するため YAG レーザーの保護板として有用である。

【0039】さらに、本発明の、一般式（1）で表される近赤外線吸収剤と特開昭 64-11153 に例示されたナフトロシアニン、フタロシアニン、アントラキノ系近赤外線吸収剤を併用することにより、650～1100 nm の広い波長域に吸収を有する近赤外線吸収ウレタン系樹脂を製造することも出来る。

【0040】

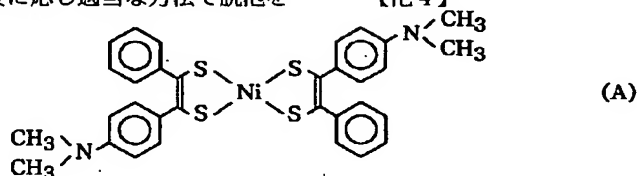
【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0041】実施例 1

ヘキサメチレンジイソシアネート 100 部、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）145 部、及び下記の構造式（A）

【0042】

【化 4】



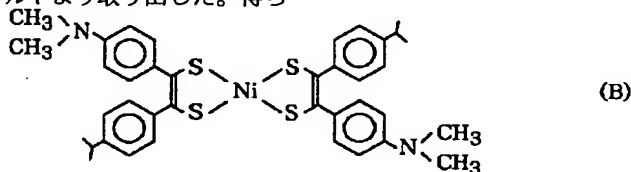
で表される近赤外線吸収剤 0.061 部とジブチル錫ジグロライド 0.12 部を混合し脱泡して均一溶液とした後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットからなるモールド型に注入した。次いで、30℃から 130℃まで徐々に昇温しながら 24 時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、冷却して、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂の吸収スペクトルを分光光度計（島津 UV-3100PC）で測定したところ図 1 のようであり、1000～1100 nm に吸収を有していた。

【0043】実施例 2

イソホロンジイソシアネート 100 部、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）110 部、及び構造式（A）で表される近赤外線吸収剤 0.053 部とジブチル錫ジグロライド 0.84 部を混合し脱泡して均一溶液とした後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットからなるモールド型に注入した。次いで、30℃から 130℃まで徐々に昇温しながら 24 時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、冷却して、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂の吸収波長は 1000～1100 nm であった。

【0044】実施例 3

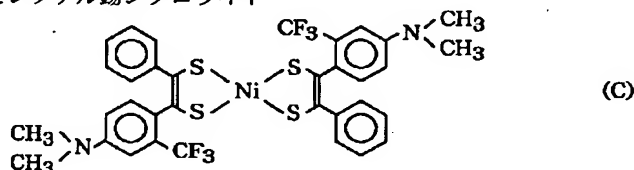
ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート100部、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)93部、及び構造式(A)で表される近赤外線吸収剤0.095部とジブチル錫ジクロライド0.58部を混合し脱泡して均一溶液とした後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットからなるモールド型に注入した。次いで、30℃から130℃まで徐々に昇温しながら24時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、冷却して、重合体をモールドより取り出した。得ら



で表される近赤外線吸収剤0.055部とジブチル錫ジクロライド0.22部を混合し脱泡して均一溶液とした後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットからなるモールド型に注入した。次いで、30℃から130℃まで徐々に昇温しながら24時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、冷却して、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂の吸収波長は1000~1150であった。

#### 【0047】実施例5

トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート100部、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)116部、及び構造式(B)で表される近赤外線吸収剤0.054部とジブチル錫ジクロライド



で表される近赤外線吸収剤0.061部とジブチル錫ジクロライド0.12部を混合し脱泡して均一溶液とした後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットからなるモールド型に注入した。次いで、30℃から130℃まで徐々に昇温しながら24時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、冷却して、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂の吸収波長は950~1100であった。

#### 【0050】実施例7~16

ヘキサメチレンジイソシアネート100部、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネー

れた樹脂の吸収波長は1000~1100nmであった。

#### 【0045】実施例4

ノルボルナンビス(イソシアナトメチル)100部、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)119部、及び下記の構造式(B)

#### 【0046】

#### 【化5】

0.22部を混合し脱泡して均一溶液とした後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットからなるモールド型に注入した。次いで、30℃から130℃まで徐々に昇温しながら24時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、冷却して、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂の吸収波長は1000~1150であった。

#### 【0048】実施例6

ヘキサメチレンジイソシアネート100部、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)145部、及び下記の構造式(C)

#### 【0049】

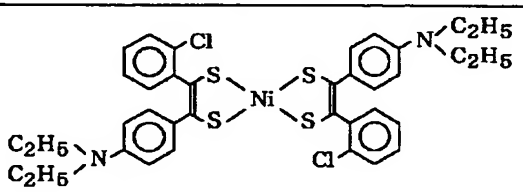
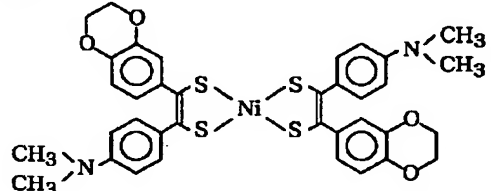
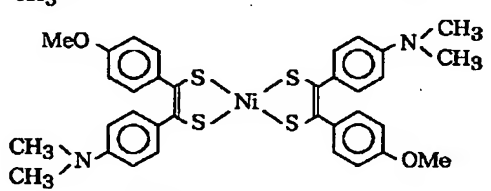
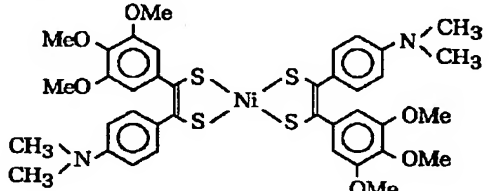
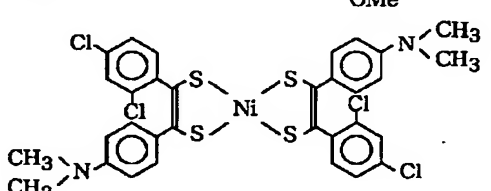
#### 【化6】

ト)145部、及び構造式(D)~(M)で表される近赤外線吸収剤0.061部とジブチル錫ジクロライド0.12部を混合し脱泡して均一溶液とした後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットからなるモールド型に注入した。次いで、30℃から130℃まで徐々に昇温しながら24時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、冷却して、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂の吸収波長はいずれも950~1100nm付近であった。結果を第1表に示す。

#### 【0051】

#### 【表1】

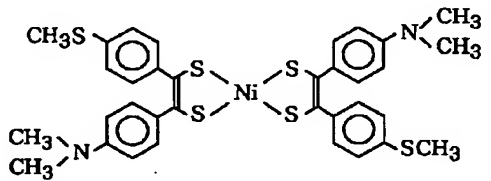
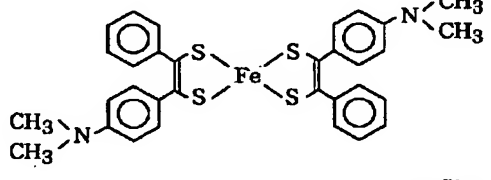
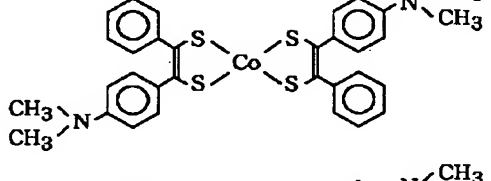
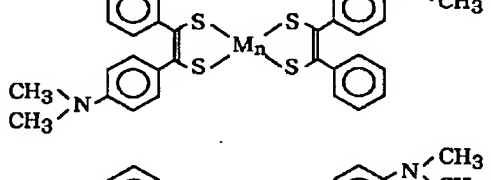
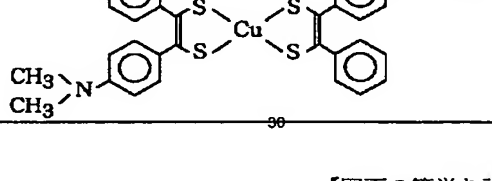
第1表

実施例	近赤外線吸収剤	吸収波長 (nm)
7 (D)		950~ 1050
8 (E)		1000~ 1100
9 (F)		1000~ 1100
10 (G)		1000~ 1050
11 (H)		950~ 1050

【0052】

【表2】

第1表 (続き)

実施例	近赤外線吸収剤	吸収波長 (nm)
12 (I)		1000~ 1100
13 (J)		1000~ 1100
14 (K)		1000~ 1100
15 (L)		1000~ 1100
16 (M)		1000~ 1100

30

## 【0053】

【発明の効果】本発明により、1000～1100nmの光を効果的に吸収する、近赤外線吸収ウレタン樹脂を得る事が出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた樹脂の吸収スペクトルである。

【図1】

